

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. März 2004 (25.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/024851 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C10L 1/22,
10/00, 10/04, C10M 141/06, 141/06, 133/16, 133/56,
133/08, C10N 20/04, 30/04, 40/25

(74) Anwalt: POHL, Michael; REITSTÖTTER, KINZE-
BACH & Partner, Ludwigsplatz 4, 67059 Ludwigshafen
(DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/009553

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
28. August 2003 (28.08.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 39 841.0 29. August 2002 (29.08.2002) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): SCHWAB, Peter
[DE/DE]; Krähhöhlenweg 23, 67098 Bad Dürkheim
(DE). HÜFFER, Stephan [DE/DE]; Bauernwiesenstr.
21, 67063 Ludwigshafen (DE). HERRLICH-LOOS,
Mirjam [DE/DE]; Werderstr. 1, 68165 Mannheim (DE).
BRAND, Siegbert [DE/DE]; St.-Klara-Kloster-Weg 6,
67346 Speyer (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ADDITIVE MIXTURE FOR FUEL AND LUBRICANTS

(54) Bezeichnung: ADDITIVGEMISCH FÜR KRAFT- UND SCHMIERSTOFFE

(57) Abstract: The invention relates to additive mixtures containing at least one additive as component A with detergent effect and at least one partly- or completely-neutralised fatty acid as component B. The invention further relates to the use of said additive mixture for adding to fuel and lubricant compositions and fuel and lubricant compositions and concentrates containing said additive mixture.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Additivgemische, die als Komponente A wenigstens ein Additiv mit Detergenswirkung und als Komponente B wenigstens eine teilweise oder vollständig neutralisierte Fettsäure enthalten. Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung dieser Additivgemische zur Additivierung von Kraft- und Schmierstoffzusammensetzungen sowie Kraft- und Schmierstoffzusammensetzungen und Konzentrate, die dieses Additivgemisch enthalten.



WO 2004/024851 A1

Additivgemisch für Kraft- und Schmierstoffe

Beschreibung

5

- Die vorliegende Erfindung betrifft Additivgemische, die als Komponente A wenigstens ein Additiv mit Detergenswirkung und als Komponente B wenigstens eine teilweise oder vollständig neutralisierte Fettsäure enthalten. Weiterhin betrifft die Erfindung die
- 10 Verwendung dieser Additivgemische zur Additivierung von Kraft- und Schmierstoffzusammensetzungen sowie Kraft- und Schmierstoffzusammensetzungen und Konzentrate, die dieses Additivgemisch enthalten.
- 15 Die Bemühungen zur Reduzierung schädlicher Emissionen bei der Verbrennung von Kraftstoffen, insbesondere von Dieselmotoren, konzentrieren sich in jüngerer Zeit auf die Reduzierung von Schwefeldioxid-Emissionen sowie die Verringerung des Partikel- ausstosses, insbesondere in Dieselausgasen. Zur Verringerung
- 20 von Schwefeldioxid-Emissionen wurde in den vergangenen Jahren der Schwefelgehalt in Otto- und Dieselmotoren durch "Hydrotreatment", bei welchem der Kraftstoff mit Wasserstoff behandelt wird, wodurch schwefelhaltige Komponenten zu Schwefelwasserstoff reduziert werden, in den Raffinerien abgesenkt. Ein unerwünschter
- 25 Nebeneffekt dieser Entschwefelung ist die Zerstörung polyaromatischer und polarer Komponenten im Kraftstoff. Dies hat insbesondere bei Dieselmotoren negative Auswirkungen, da Dieselmotoren kraftstoffgeschmiert sind und infolge der Verringerung der natürlichen Schmierfähigkeit des Kraftstoffs der Verschleiß vor-
- 30 allem im Bereich der Hochdruck-Einspritzpumpen zunahm. Das Verschleißproblem wird noch signifikanter, wenn die Kraftstoffe im Gemisch mit "gas to liquid"-Kraftstoffen (GTL-Kraftstoffen) oder mit regenerativen Kraftstoffen, wie Bioethanol, verwendet werden, da diese Komponenten keinerlei schmierfähigkeitsverbessernde Ei-
- 35 genschaften besitzen.

Zur Vermeidung von Verschleiß setzt man dem Kraftstoff im Allgemeinen künstliche Schmierfähigkeitsverbesserer, wie Fettsäuregemische, deren Ester, Amide oder Salze, zu.

40

Weiterhin werden den Kraftstoffen Detergentien zugesetzt, welche kraftstoffbedingte Koksablagerungen im Bereich der Einspritzdüsen und -löcher, die u. a. in direkteinspritzenden Hochleistungssys-

45

temen, wie "common rail", "Pumpe-Düse" oder "Pumpe-Leitung-Düse" die optimale Ausbildung eines feinverteilten Kraftstoffnebels beeinträchtigen und dadurch zu erhöhtem Kraftstoffverbrauch und Emissionen führen, verringern sollen.

5

Additive mit Detergenswirkung zur Verbesserung der Schmierfähigkeit von Kraftstoffen sind beispielsweise in der WO-A-96/23855 beschrieben. Die dort beschriebenen Additivzusammensetzungen enthalten eine aschefrei verbrennende N-acylierte Verbindung und

10 eine Carbonsäure oder einen Carbonsäureester und sollen die Schmierfähigkeit verbessern.

Die WO-A-01/38463 beschreibt die Verwendung von Fettsäuresalzen von alkoxylierten Oligoaminen als Schmierfähigkeitsverbesserer

15 für Mineralölprodukte.

Nachteilig bei den im Stand der Technik beschriebenen Additiven bzw. Additivgemischen ist, dass zur Erzielung eines schmierfähigkeitsverbessernden Effekts relativ hohe Dosieraten erforderlich

20 sind.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Additivgemische bereitzustellen, die die Schmierfähigkeit von Kraftstoff- und Schmierstoffzusammensetzungen auch bei geringeren Dosieraten

25 wirksam verbessern.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass Kombinationen von Additiven mit Detergenswirkung und von teilweise oder vollständig neutralisierten Fettsäuren eine synergistische Wirkung bezüglich

30 der Verbesserung der Schmierfähigkeit und gleichzeitig der Detergenswirkung von Kraft- und Schmierstoffzusammensetzungen besitzen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist dementsprechend ein Additivgemisch, enthaltend

i) als Komponente A wenigstens ein Additiv mit Detergenswirkung, welches mindestens einen hydrophoben Kohlenwasserstoffrest mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht (M_n) von 85 bis

40 20000 und mindestens eine polare Kopfgruppe aufweist, und

ii) als Komponente B wenigstens eine teilweise oder vollständig neutralisierte Fettsäure.

45

Die polare Kopfgruppe der Komponente A ist vorzugsweise ausgewählt unter

- 5 (a) Mono- oder Polyaminogruppen mit bis zu 6 Stickstoffatomen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat,
- 10 (b) Nitrogruppen, gegebenenfalls in Kombination mit Hydroxylgruppen,
- (c) Hydroxylgruppen in Kombination mit Mono- oder Polyaminogruppen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat,
- 15 (d) Polyoxy-C₂-C₄-alkylengruppierungen, die durch Hydroxylgruppen, Mono- oder Polyaminogruppen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat, oder durch Carbamatgruppen terminiert sind,
- 20 (e) Carbonsäureestergruppen,
- (f) durch Mannich-Umsetzung von substituierten Phenolen mit Aldehyden und Mono- oder Polyaminen erzeugte Gruppierungen und
- 25 (g) aus Carbonsäureanhydriden abgeleitete Gruppierungen mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Amido- und/oder Imidogruppen

..... Mono- oder Polyaminogruppen (a) enthaltende Additive sind vorzugsweise Polyalkenmono- oder Polyalkenpolyamine auf Basis von

30 Polypropen oder von reaktivem (d. h. mit überwiegend endständigen Doppelbindungen - meist in der β - und γ -Position) oder konventionellem (d. h. mit überwiegend mittenständigen Doppelbindungen) Polybuten oder Polyisobuten mit $M_N = 300$ bis 5 000. Derartige Additive auf Basis von reaktivem Polyisobuten, welche aus dem Polyisobuten, welches bis zu 20 Gew.-% n-Buten-Einheiten enthalten

35 kann, durch Hydroformylierung und reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder Polyaminen wie Dimethylaminopropylamin, Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin oder Tetra-

40 ethylenpentamin hergestellt werden können, sind insbesondere aus der EP-A 244 616 bekannt. Geht man bei der Herstellung der Additive von Polybuten oder Polyisobuten mit überwiegend mittenständigen Doppelbindungen (meist in der β - und γ -Position) aus, bietet sich der Herstellweg durch Chlorierung und anschließende Aminierung oder durch Oxidation der Doppelbindung mit Luft oder Ozon

45 zur Carbonyl- oder Carboxylverbindung und anschließende Aminierung unter reduktiven (hydrierenden) Bedingungen an. Zur Aminie-

5 rung können hier die gleichen Amine wie oben für die reduktive Aminierung des hydroformylierten reaktiven Polyisobutens eingesetzt werden. Entsprechende Additive auf Basis von Polypropen sind insbesondere in der WO-A 94/24231 beschrieben, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird.

10 Weitere bevorzugte Monoaminogruppen (a) enthaltende Additive sind die Hydrierungsprodukte der Umsetzungsprodukte aus Polyisobutenen mit einem mittleren Polymerisationsgrad $P = 5$ bis 100 mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff, wie sie insbesondere in WO-A 97/03946 beschrieben sind, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird.

15 Weitere bevorzugte Monoaminogruppen (a) enthaltende Additive sind die aus Polyisobutenepoxiden durch Umsetzung mit Aminen und nachfolgende Dehydratisierung und Reduktion der Aminoalkohole erhältlichen Verbindungen, wie sie insbesondere in DE-A 196 20 262 beschrieben sind, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird.

20 Nitrogruppen, gegebenenfalls in Kombination mit Hydroxylgruppen, (b) enthaltende Additive sind vorzugsweise Umsetzungsprodukte aus Polyisobutenen des mittleren Polymerisationsgrades $P = 5$ bis 100 oder 10 bis 100 mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff, wie sie insbesondere in WO-A 96/03367 und WO-A 96/03479 beschrieben sind, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird. Diese Umsetzungsprodukte stellen in der Regel Mischungen aus reinen Nitropolyisobutenen (z. B. α,β -Dinitropolyisobuten) und gemischten Hydroxynitropolyisobutenen (z. B. α -Nitro- β -hydroxypolyisobuten) dar.

35 Hydroxylgruppen, gegebenenfalls in Kombination mit Mono- oder Polyaminogruppen, (c) enthaltende Additive sind insbesondere Umsetzungsprodukte von Polyisobutenepoxiden, erhältlich aus vorzugsweise überwiegend endständige Doppelbindungen aufweisendem Polyisobuten mit $M_N = 300$ bis 5 000, mit Ammoniak, Mono- oder Polyaminen, wie sie insbesondere in EP-A 476 485 beschrieben sind, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird.

40 Polyoxy- C_2 - bis C_4 -alkylengruppierungen (d) enthaltende Additive sind vorzugsweise Polyether oder Polyetheramine, welche durch Umsetzung von C_2 - bis C_{60} -Alkanolen, C_6 - bis C_{30} -Alkandiolen, Mono- oder Di- C_2 - C_{30} -alkylaminen, C_1 - C_{30} -Alkylcyclohexanolen oder C_1 - C_{30} -Alkylphenolen mit 1 bis 30 mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Butylenoxid pro Hydroxylgruppe oder Aminogruppe und, im Falle der Polyetheramine, durch anschließende reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder Polyaminen erhältlich

sind. Derartige Produkte werden insbesondere in EP-A 310 875, EP-A 356 725, EP-A 700 985 und US-A 4 877 416 beschrieben, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird. Im Falle von Polyethern erfüllen solche Produkte auch Trägeröleigenschaften.

5 Typische Beispiele hierfür sind Tridecanol- oder Isotridecanolbutoxylate, Isononylphenolbutoxylate sowie Polyisobutenolbutoxylate und -propoxylate sowie die entsprechenden Umsetzungsprodukte mit Ammoniak.

- 10 Carbonsäureestergruppen (e) enthaltende Additive sind vorzugsweise Ester aus Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren mit langkettigen Alkanolen oder Polyolen, insbesondere solche mit einer Mindestviskosität von 2 mm² bei 100 °C, wie sie insbesondere in DE-A 38 38 918 beschrieben sind, auf die hiermit in vollem Umfang
- 15 Bezug genommen wird. Als Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren können aliphatische oder aromatische Säuren eingesetzt werden, als Esteralkohole bzw. -polyole eignen sich vor allem langkettige Vertreter mit beispielsweise 6 bis 24 C-Atomen. Typische Vertreter der Ester sind Adipate, Phthalate, iso-Phthalate, Terephthalate
- 20 und Trimellitate des iso-Octanols, iso-Nonanols, iso-Decanols und des iso-Tridecanols. Derartige Produkte erfüllen auch Trägeröleigenschaften.

- Durch herkömmliche Mannich-Umsetzung von phenolischen Hydroxyl-
- 25 gruppen mit Aldehyden und Mono- oder Polyaminen erzeugte Gruppierungen (f) enthaltende Additive sind vorzugsweise Umsetzungsprodukte von polyisobutensubstituierten Phenolen mit Formaldehyd und primären Mono- oder Polyaminen wie Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin oder Dimethyl-
- 30 aminopropylamin. Derartige "Polyisobuten-Mannichbasen" sind insbesondere in der EP-A 831 141 beschrieben, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird.

- Aus Carbonsäureanhydriden abgeleitete Gruppierungen mit Hydroxy-
- 35 und/oder Amino- und/oder Amido- und/oder Imidogruppen (g) enthaltende Additive sind vorzugsweise entsprechende Derivate von Dicarbonsäureanhydriden, besonders bevorzugt von Bernsteinsäureanhydrid. Es versteht sich von selbst, dass der Begriff "aus Carbonsäureanhydriden abgeleitete Gruppierungen..." nicht zwangsläufig
- 40 erfordert, dass tatsächlich von den Carbonsäureanhydriden ausgegangen werden muss. Selbstverständlich können solche Gruppierungen auch durch die Umsetzung anderer Carbonsäurederivate, die die erforderliche Aktivität besitzen, z. B. Carbonsäurehalogenide, oder auch durch die Umsetzung der Carbonsäure selbst,
- 45 wenn geeignete Aktivierungsmaßnahmen ergriffen werden, erhalten

werden. Carbonsäureanhydride sind jedoch besonders geeignete Derivate für die Überführung in die genannten Gruppierungen.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei der polaren Gruppierung
5 der Komponente A um eine aus Carbonsäureanhydriden abgeleitete Gruppierung mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Amido- und/oder Imidogruppen (g), insbesondere mit Amido- und/oder Imidogruppen, d. h. um N-Acyl-Gruppierungen.

10 Komponente A ist vorzugsweise eine aschefrei verbrennende acylierte Stickstoffverbindung (N-Acyl-Verbindung) mit einer polaren Gruppierung (g).

Komponente A kann jedoch neben der bevorzugten aschefrei verbrennenden acylierten Stickstoffverbindung (N-Acyl-Verbindung) mit
15 einer polaren Gruppierung (g) auch eine oder mehrere weitere Verbindungen enthalten, die der Kombination von hydrophoben Kohlenwasserstoffresten mit den oben genannten polaren Gruppierungen (a) bis (f) entsprechen.

20 Bei dem hydrophoben Kohlenwasserstoffrest der Komponente A handelt es sich vorzugsweise um einen Homo- oder Copolymerrest, dessen Wiederholungseinheiten von Monomeren abgeleitet sind, die ausgewählt sind unter Propen, n-Buten und Isobuten sowie Gemischen davon.
25

Besonders bevorzugt steht der Homo- oder Copolymerrest für einen Polyisobuten-Rest. Insbesondere steht der Homo- oder Copolymerrest für einen Rest, der sich von so genannten "reaktiven" Polyisobutenen ableitet, welche sich von den "niedrigreaktiven" Polyisobutenen durch den Gehalt an terminal angeordneten Doppelbindungen unterscheiden. Reaktive Polyisobutene unterscheiden sich von niedrigreaktiven dadurch, dass sie wenigstens 50 Mol-%, vorzugsweise wenigstens 60 Mol-% und besonders bevorzugt wenigstens
30 80 Mol-%, bezogen auf die Gesamtanzahl an Polyisobuten-Makromolekülen, terminal angeordnete Doppelbindungen besitzen. Bei den terminal angeordneten Doppelbindungen kann es sich sowohl um Vinylidoppelbindungen $[-CH=C(CH_3)_2]$ als auch um Vinyliden-Doppelbindungen $[-CH_2-C(=CH_2)-CH_3]$ handeln. Bevorzugt sind insbesondere Polyisobutene, die einheitliche Polymergerüste aufweisen. Einheitliche Polymergerüste weisen insbesondere solche Polyisobutene auf, die zu wenigstens 85 Gew.-%, vorzugsweise zu wenigstens 90 Gew.-% und besonders bevorzugt zu wenigstens 95 Gew.-% aus Isobuteneinheiten aufgebaut sind. Vorzugsweise weisen solche reaktiven
40 Polyisobutene ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von 200 bis 20 000 auf. Geeignet zur Herstellung von Kraftstoffadditiven sind insbesondere reaktive Polyisobutene, die ein zahlen-

mittleres Molekulargewicht im Bereich von 300 bis 3 000, besonders bevorzugt 400 bis 2 500 und ganz besonders bevorzugt 500 bis 1 500, aufweisen, z. B. ein zahlenmittleres Molekulargewicht von etwa 550, etwa 800, etwa 1 000 oder etwa 2 300. Geeignet zur Herstellung von Schmierstoffadditiven sind insbesondere reaktive Polyisobutene, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von 1000 bis 15 000, besonders bevorzugt 1300 bis 12500 und ganz besonders bevorzugt 2000 bis 10 000, aufweisen, z. B. ein zahlenmittleres Molekulargewicht von etwa 1500, etwa 2000 oder etwa 2300. Vorzugsweise weisen die reaktiven Polyisobutene darüber hinaus eine Polydispersität von kleiner 3,0, insbesondere kleiner 1,9 und besonders bevorzugt von kleiner 1,7 oder kleiner 1,5, auf. Unter Polydispersität versteht man den Quotienten aus gewichtsmittlerem Molekulargewicht M_w geteilt durch das zahlenmittlere Molekulargewicht M_n .

Besonders geeignete reaktive Polyisobutene sind z. B. die Glissopal-Marken der BASF AG, insbesondere Glissopal 1000 ($M_n = 1\ 000$) und Glissopal V 33 ($M_n = 550$) und Glissopal 2300 ($M_n = 2\ 300$) und deren Mischungen. Andere zahlenmittlere Molekulargewichte können nach im Prinzip bekannter Weise durch Mischen von Polyisobutenen unterschiedlicher zahlenmittlerer Molekulargewichte oder durch extraktive Anreicherung von Polyisobutenen bestimmter Molekulargewichtsbereiche eingestellt werden.

Komponente A ist bevorzugt eine aschefrei verbrennende N-Acylverbindung, die sich von einer mit einem Homo- oder Copolymerrest substituierten polaren Gruppierung (g) ableitet. Bevorzugte polare Gruppierungen (g) und bevorzugte hydrophobe Kohlenwasserstoffreste sind dabei die zuvor genannten. Besonders bevorzugt handelt es sich bei der aschefrei verbrennenden Acylverbindung um eine von Polyalkenylbernsteinsäureanhydriden und speziell von Polyisobutenylbernsteinsäureanhydriden abgeleitete N-Acylverbindung. Von besonderem Interesse sind hierbei N-Acylverbindungen, die durch Umsetzung des Anhydrids mit aliphatischen Polyaminen, wie Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin oder Tetraethylenpentamin, erhältlich sind. Derartige N-Acylverbindungen sind insbesondere in US-A 4 849 572 beschrieben, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird.

Das Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid ist beispielsweise durch Umsetzung von konventionellem oder reaktivem Polyisobuten mit $M_n = 300$ bis 5 000 mit Maleinsäureanhydrid auf thermischen Wege oder über das chlorierte Polyisobuten erhältlich. Andere Polyalkenylbernsteinsäureanhydride sind auf analogem Weg herstellbar.

Die aschefrei verbrennende acylierte Stickstoffverbindung mit polarer Gruppierung (g) ist beispielsweise durch die Umsetzung einer mit einem hydrophoben Kohlenwasserstoffrest substituierten Carbonsäure oder eines mit einem hydrophoben Kohlenwasserstoffrest substituierten Carbonsäurederivats mit einem Amin, das wenigstens eine NH- oder NH₂-Gruppe besitzt, erhältlich. Vorzugsweise wird ein Carbonsäureanhydrid umgesetzt.

Wie vorstehend ausgeführt, handelt es sich bei der Carbonsäure bzw. bei dem Carbonsäurederivat besonders bevorzugt um eine Dicarbonsäure bzw. um ein Dicarbonsäurederivat, vorzugsweise um ein Dicarbonsäureanhydrid, insbesondere um eine Bernsteinsäure bzw. um ein Bernsteinsäurederivat, vorzugsweise um ein Bernsteinsäureanhydrid. Bevorzugt sind dabei Polyalkenylbernsteinsäuren bzw. Polyalkenylbernsteinsäurederivate, vorzugsweise Polyalkenylbernsteinsäureanhydride, speziell Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid.

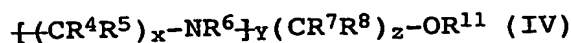
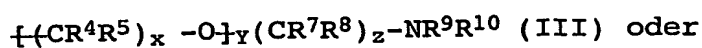
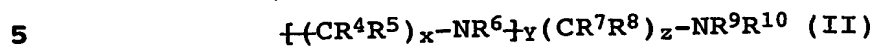
Bei der Umsetzung von Dicarbonsäuren bzw. ihren Derivaten, insbesondere von Dicarbonsäureanhydriden, mit Aminen können Produktgemische entstehen, die Dicarbonsäuremonoamide, Dicarbonsäurediamide, Ammoniumsalze von Dicarbonsäuremonoamiden, Dicarbonsäuremonoamidmonoester, Amidine sowie Dicarbonsäuremono- und -diimide umfassen. Als Komponente A geeignet sind dabei sowohl die einzelnen genannten Acylierungsprodukte als auch deren Gemische. Bevorzugt werden jedoch Dicarbonsäureimide, insbesondere Dicarbonsäuremonoimide.

Für die Umsetzung mit der Carbonsäure bzw. dem Carbonsäurederivat geeignete Amine sind sowohl Monoamine, d. h. Amine mit nur einer Aminofunktion im Molekül, als auch Polyamine, d. h. solche mit wenigstens zwei Aminofunktionen im Molekül, geeignet.

Geeignete Monoamine sind sowohl primäre als auch sekundäre aliphatische Amine mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie Propylamin, Butylamin, Pentylamin, Hexylamin, Octylamin, Diethylamin, Dipropylamin, Diisopropylamin, Dibutylamin, Cyclohexylamin, N-Methylcyclohexylamin, N-Ethylcyclohexylamin, Piperidin, Piperazin und Morpholin. Geeignet sind auch Gemische von Monoaminen, insbesondere großtechnisch zugänglicher Amingemische, wie Fettamine, wie sie beispielsweise in Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th edition, 2000 electronic release, Kapitel "Amines, aliphatic" beschrieben werden, worauf hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird.

Vorzugsweise werden jedoch Polyamine eingesetzt.

Geeignete Polyamine sind beispielsweise solche der Formel $NR^1R^2R^3$, worin wenigstens einer der Reste R^1 , R^2 oder R^3 für einen Rest der folgenden Formeln II, III oder IV steht



10

worin

R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 und R^{11} jeweils unabhängig für H oder C_1 - C_6 -Alkyl stehen,

15

R^9 und R^{10} jeweils unabhängig für H, C_1 - C_6 -Alkyl oder C_1 - C_6 -Hydroxyalkyl stehen,

x und z jeweils unabhängig für eine Zahl von 1 bis 8, vorzugs-

20 weise für 2 bis 4 und insbesondere für 2 stehen und

y für eine Zahl von 0 bis 8 steht.

R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 und R^{11} stehen jeweils unabhängig vorzugsweise
25 für H oder Methyl.

Diejenigen Reste R^1 , R^2 und R^3 , die nicht für einen Rest der Formel II, III oder IV stehen, stehen vorzugsweise für H, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Hydroxyalkyl oder für C_3 - C_8 -Cycloalkyl, wobei wenig-

30 stens einer der Reste R^1 , R^2 und R^3 für H stehen muss.

In vorstehender Definition für die Reste R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 und R^{11} steht C_1 - C_6 -Alkyl insbesondere für Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, Pen-
35 tyl oder Hexyl.

C_1 - C_6 -Hydroxyalkyl steht insbesondere für die mit einer Hydroxygruppe substituierten vorstehend genannten C_1 - C_6 -Alkyl-Reste.

40 Besonders bevorzugt stehen R^1 und R^2 für H und R^3 steht für einen Rest der Formel II, worin R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 und R^{10} für H stehen.

Geeignete Polyamine sind beispielsweise Ethylendiamin, Diethylen-
45 triamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin, Propylendiamin, Dipropylentriamin, Tripropylenetetramin, Tetrapropylenpentamin, Pentapropylenhexamin, Butylendiamin, Dibutyl-

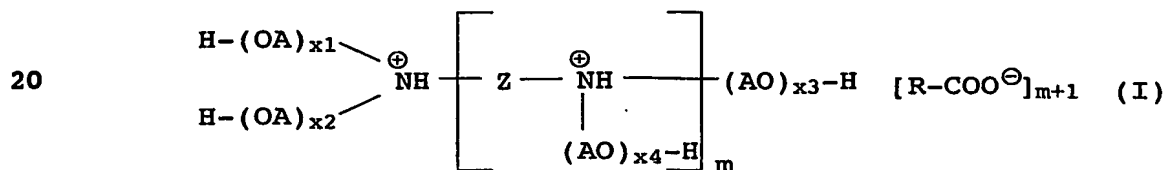
- tylentriamin, Tributylentetramin, Tetrabutylpentamin, Pentabutylhexamin N,N-Dimethylmethylen-diamin, N,N-Diethylmethylen-diamin, N,N-Dipropylmethylen-diamin, N,N-Dimethylethylen-1,2-diamin, N,N-Diethylethylen-1,2-diamin, N,N-Dipropylethylen-1,2-diamin, 5 N,N-Dimethylpropylen-1,3-diamin, N,N-Diethylpropylen-1,3-diamin, N,N-Dipropylpropylen-1,3-diamin, N,N-Dimethylbutylen-1,4-diamin, N,N-Diethylbutylen-1,4-diamin, N,N-Dipropylbutylen-1,4-diamin, N,N-Dimethylpentylen-1,5-diamin, N,N-Diethylpentylen-1,5-diamin, N,N-Dipropylpentylen-1,5-diamin, N,N-Dimethylhexylen-1,6-diamin, 10 N,N-Diethylhexylen-1,6-diamin, N,N-Dipropylhexylen-1,6-diamin, Bis[2-(N,N-Dimethylamino)ethyl]amin, Bis[2-(N,N-Diethylamino)ethyl]amin, Bis[2-(N,N-Dipropylamino)ethyl]amin, Bis[3-(N,N-Dimethylamino)propyl]amin, Bis[3-(N,N-Diethylamino)propyl]amin, Bis[3-(N,N-Dipropylamino)propyl]amin, Bis[4-(N,N-Dimethyl- 15 amino)butyl]amin, Bis[4-(N,N-Diethylamino)butyl]amin, Bis[4-(N,N-Dipropylamino)butyl]amin, Bis[5-(N,N-Dimethylamino)pentyl]amin, Bis[5-(N,N-Diethylamino)pentyl]amin, Bis[5-(N,N-Dipropylamino)pentyl]amin, Bis[6-(N,N-Dimethylamino)hexyl]amin, Bis[6-(N,N-Diethylamino)hexyl]amin, Bis[6-(N,N-Dipropylamino)he- 20 xyl]amin und dergleichen. Derartige Polyamine sind in Kirk-Othmers "Encyclopedia of Chemical Technology", 2. Auflage, Band 7, Seiten 22 bis 37, Interscience Publishers, New York (1965, Kapitel "Ethylenamines" beschrieben.
- 25 Verfahren zur Herstellung der oben genannten N-Acylverbindungen sind dem Fachmann bekannt. Ein besonders geeignetes Verfahren zur Herstellung von Polyalkenylsuccinimiden ist in der deutschen Patentanmeldung DE-A-10123553.4 beschrieben, worauf hiermit in vol- 30 lem Umfang Bezug genommen wird. Dabei wird ein Polyalkenylbernsteinsäureanhydrid zuerst mit einem Alkohol oder einem Phenol und anschließend mit einem Amin umgesetzt. Alternativ wird das Polyalkenylbernsteinsäureanhydrid mit dem Amin in Gegenwart eines Alkohols oder eines Phenols umgesetzt.
- 35 Zur Herstellung von Polyalkenylbernsteinsäureimiden geeignete Alkohole sind vorzugsweise einwertig; geeignet sind jedoch auch mehrwertige Alkohole.
- Bevorzugt werden einwertige Alkohole mit 1 bis 16 Kohlenstoffato- 40 men verwendet, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, sec-Butanol, Isobutanol, tert-Butanol, 2-Hydroxymethylfuran, Amylalkohol, Isoamylalkohol, Vinylcarbinol, Cyclohexanol, n-Hexanol, 6-Caprylalkohol, 2-Ethylhexanol, n-Decanol, Laurylalkohol, Isooctylalkohol und deren Gemische. Bevorzugte Alkohole sind 45 solche mit 6 bis 16 Kohlenstoffatomen. Besonders bevorzugt ist 2-Ethylhexanol.

Geeignete Phenole umfassen Phenol, Naphthol, (o,p)-Alkylphenole und Salicylsäure.

Verfahren zur Herstellung von Polyalkenyl-substituierten Carbon-
 5 säuren bzw. deren Derivate sind bekannt. So beschreibt die deut-
 sche Patentanmeldung DE-A-10123553.4 die Herstellung einer Poly-
 olefin-substituierten Carbonsäure bzw. eines Derivats davon durch
 die Umsetzung eines Polyalkens mit einer einfach ungesättigten
 Säure oder ihrem Derivat, wobei sich in einer en-Reaktion das Po-
 10 lyalkylen an die Doppelbindung der Säurekomponente anlagert.

Bei Komponente B handelt es sich vorzugsweise um eine mit Aminen
 teilweise oder vollständig neutralisierte Fettsäure.

15 Besonders bevorzugt umfasst Komponente B wenigstens ein Fettsäu-
 resalz der Formel I



25 worin

R für C₇-C₂₃-Alkyl oder ein- oder mehrfach ungesättigtes
 C₇-C₂₃-Alkenyl, die gegebenenfalls durch eine oder mehrere Hy-
 droxygruppen substituiert sind, steht;

30

A für C₂-C₈-Alkylen steht;

Z für C₁-C₈-Alkylen, C₃-C₈-Cycloalkylen oder C₆-C₁₂-Arylen oder
 C₇-C₂₀-Arylalkylen steht;

35

m für eine Zahl von 0 bis 5 steht; und

x¹, x², x³ und x⁴ jeweils unabhängig für eine Zahl von 0 bis 24
 stehen, wobei wenigstens ein x nicht für 0 steht,

40

und gegebenenfalls wenigstens eine weitere Fettsäure RCOOH, worin
 R wie vorstehend definiert ist.

Derartige Fettsäuresalze sind beispielsweise in der WO 01/38463
 45 beschrieben, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen
 wird.

Der im Carboxylat-Anion RCOO^- bzw. in der Fettsäure RCOOH auftretende längerkettige Rest R bezeichnet beispielsweise verzweigte oder vorzugsweise lineare C_7 - bis C_{23} -, vorzugsweise C_{11} - bis C_{21} -, vor allem C_{15} - bis C_{19} -Alkylgruppen, welche zusätzlich Hydroxylgruppen tragen können. Beispiele für zugrundeliegende Carbonsäuren sind Octansäure, 2-Ethylhexansäure, Nonansäure, Decansäure, Undecansäure, Dodecansäure (Laurinsäure), Tridecansäure, iso-Tridecansäure, Tetradecansäure (Myristinsäure), Hexadecansäure (Palmitinsäure), Octadecansäure (Stearinsäure) und Eicosansäure. Die genannten Säuren können natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein. Es können auch Mischungen der genannten Säuren den Carboxylat-Anionen zugrundeliegen.

Der im Carboxylat-Anion RCOO^- bzw. in der Fettsäure RCOOH auftretende längerkettige Rest R bezeichnet jedoch vorzugsweise ein- oder mehrfach ungesättigte C_7 - bis C_{23} -Reste, insbesondere ein- oder mehrfach ungesättigte C_{11} - bis C_{21} -, vor allem C_{15} - bis C_{19} -Alkenylgruppen, welche zusätzlich Hydroxylgruppen tragen können. Diese ungesättigten Reste sind vorzugsweise linear. Bei mehrfach ungesättigten Alkenylgruppen enthalten diese vorzugsweise zwei oder drei Doppelbindungen. Beispiele für zugrundeliegende Carbonsäuren sind Elaidinsäure, Ricinolsäure, Linolsäure und Linolensäure. Besonders gute Ergebnisse erzielt man mit Ölsäure. Es können auch Mischungen solcher ungesättigten Carbonsäuren untereinander und auch mit den oben genannten gesättigten Carbonsäuren den Carboxylat-Anionen zugrundeliegen. Derartige Mischungen sind beispielsweise Tallöl, Tallölfettsäure und Rübölfettsäure. Die genannten ungesättigten Carbonsäuren und die genannten Mischungen sind in der Regel natürlichen Ursprungs.

Die Alkylengruppierung A in Verbindungen der Formel I leitet sich vorzugsweise von entsprechenden Alkylenoxiden wie Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid und cis- oder trans-2,3-Butylenoxid ab. Sie kann jedoch auch für 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, 1,6-Hexylen oder 1,8-Octylen stehen. A kann ebenfalls eine Mischung aus verschiedenen der genannten Gruppierungen darstellen. Besonders bevorzugt werden für A Ethylen-, 1,2-Propylen- oder 1,2-Butylen-Gruppen.

Die Variable Z bedeutet insbesondere C_1 - bis C_4 -Alkylengruppierungen wie Methylen, 1,2-Propylen, 1,2-Butylen, 1,3-Butylen oder 2,3-Butylen, C_5 - bis C_6 -Cycloalkylengruppierungen wie 1,3-Cyclopentyliden oder 1,3- oder 1,4-Cyclohexyliden oder C_6 - bis C_8 -Arylen- oder -Arylalkylengruppierungen wie 1,3- oder 1,4-Phenylen, 2-Methyl-1,4-phenylen oder 1,3- oder 1,4-Bismethylenphenylen.

Die Variable Z bedeutet jedoch vorzugsweise Polymethylengruppierungen der Formel $-(CH_2)_n-$ mit $n = 2$ bis 8, insbesondere mit $n = 2$ bis 6, also insbesondere 1,2-Ethylen, 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, 1,5-Pentylen und 1,6-Hexylen, daneben aber auch 1,7-Heptylen und 1,8-Octylen.

Steht die Variable m für 0, liegen in der Regel, abhängig von der Summe (Σ) aller Variablen x^1 , x^2 und x^3 , Mischungen aus Mono-, Di- und/oder Trialkanolaminen oder reine Trialkanolamine den erfindungsgemäß verwendeten Fettsäuresalzen als kationische Komponente zugrunde. Beispiele für solche Alkanolamine sind Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Monoisopropanolamin, Diisopropanolamin, Triisopropanolamin sowie die zugehörigen Mischungen. In dieser Gruppe ist das Ölsäuresalz von Triethanolamin [$(x^1+x^2+x^3) = 3$; $A = \text{Ethylen}$] von besonderem Interesse.

Die Variable m steht jedoch vorzugsweise für die Zahl 1 oder 2. Für $m = 1$ liegen vollständig und/oder teilweise alkoxylierte Alkylendiamine wie 1,2-Ethylendiamin, 1,3-Propylendiamin oder 1,4-Butylendiamin zugrunde. Für $m = 2$ liegen meist vollständig und/oder teilweise alkoxylierte Dialkylentriamine wie Di-(1,2-ethylen)-triamin, Di-(1,3-propylen)-triamin oder Di-(1,4-butylen)-triamin zugrunde. In dieser Gruppe sind die Bis-Ölsäuresalze von N,N,N',N' -Tetrakis-(2'-hydroxyethyl)-1,2-ethylendiamin ($\Sigma x = 4$) und N,N,N',N' -Tetrakis-(2'-hydroxypropyl)-1,2-ethylendiamin ($\Sigma x = 4$) sowie die Tris-Ölsäuresalze von mit 4 bis 5 mol Ethylenoxid oder 1,2-Propylenoxid umgesetztem Di-(1,2-ethylen)-triamin von besonderem Interesse.

Es ist jedoch auch möglich, höhere Homologe der genannten Alkylendiamine und Dialkylentriamine wie beispielsweise Triethylentetramin ($m = 3$), Tetraethylenpentamin ($m = 4$) oder Pentaethylenhexamin ($m = 5$) als Aminkomponente für die erfindungsgemäß verwendeten Fettsäuresalze zugrundezulegen.

35

In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Anzahl x , d. h. die Summe aus x^1 , x^2 , x^3 und x^4 (Σx), der eingeführten Alkylenoxid-Einheiten (OA) pro Amin-Molekül von der Anzahl der N-H-Bindungen im zugrundeliegenden Amin abhängig und kann der Anzahl der N-H-Bindungen entsprechen ($\Sigma x = m+3$). Es können jedoch auch mehr oder weniger OA-Einheiten eingebaut werden. Bei überstöchiometrischem Einbau ist eine Dreifachalkoxylierung pro N-H-Bindung [300% von ($m+3$)] im Hinblick auf die Eigenschaften der resultierenden Fettsäuresalze eine bevorzugte Obergrenze. Bei unterstöchiometrischem Einbau ist eine im statistischen Mittel 50%ige Alkoxylierung [50% von ($m+3$)] eine entsprechende bevorzugte Untergrenze; hierbei

liegen dann meist Mischungen aus Spezies mit verschiedenen hohen Alkoxylierungsgraden vor.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform hat die Summe (Σ) 5 aller Variablen x einen Wert von 75% bis 125% von $(m+3)$.

Die Fettsäuresalze der allgemeinen Formel I lassen sich üblicherweise leicht durch Alkoxylierung der zugrundeliegenden Amine nach üblichen Methoden und nachfolgende Neutralisation mit den Fett- 10 säuren der Formel RCOOH herstellen.

Bei Verwendung von C_2 - bis C_4 -Alkylenoxiden wird die Alkoxylierung zweckmäßigerweise für die Einführung der ersten Alkylenoxid-Einheit in die N-H-Bindung in Gegenwart von geringen Mengen Wasser 15 (meist 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Menge an eingesetztem Amin) ohne Katalysator bei Temperaturen von 80 bis 140 °C und für die Einführung weiterer Alkylenoxid-Einheiten unter Ausschluß von Wasser in Gegenwart von basischen Katalysatoren wie Alkalimetallhydroxiden, z. B. Natrium- oder Kaliumhydroxid, bei Temperaturen 20 von 100 bis 150°C durchgeführt.

Die Neutralisation erfolgt in der Regel durch Erhitzen des so erhaltenen alkoxylierten Amins mit der entsprechenden stöchiometrischen oder leicht unterstöchiometrischen Menge (d.h. 90 bis 100 25 %, insbesondere 95 bis 100 % der Theorie) an Fettsäure auf Temperaturen von 30 bis 100°C, insbesondere 40 bis 80°C, für eine Zeitdauer von 15 Minuten bis 10 Stunden, insbesondere 30 Minuten bis 5 Stunden. Die Neutralisationsreaktion sollte so geführt werden, daß keine Carbonsäureester-Anteile im Produkt entstehen. In vielen 30 Fällen können sowohl das alkoxylierte Amin als auch die Fettsäure als Flüssigkeiten eingesetzt werden, was die Umsetzung zum entsprechenden Fettsäuresalz besonders einfach gestaltet. Die Reihenfolge des Zusammengebens von alkoxyliertem Amin und Fettsäure ist unkritisch, d.h. man kann sowohl das alkoxylierte Amin 35 vorlegen und die Fettsäure zugeben als auch die Fettsäure vorlegen und das alkoxylierte Amin zugeben.

Es ist im Prinzip jedoch auch möglich, das alkoxylierte Amin und die Fettsäure als Einzelkomponenten den Additivkonzentraten oder 40 den Mineralölprodukten zuzugeben und die Salzbildung dort erfolgen zu lassen.

Das Molverhältnis von Komponente A zu Komponente B im Additivgemisch beträgt vorzugsweise 1:10 bis 10:1, besonders bevorzugt 1:6 45 bis 6:1 und insbesondere 1:4 bis 4:1.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung des vorstehend beschriebenen Additivgemischs zur Additivierung von Kraftstoff- und Schmierstoffzusammensetzungen.

- 5 Geeignete Kraftstoffe sind Ottokraftstoffe und Mitteldestillate, wie Dieselkraftstoff, Heizöl oder Kerosin, wobei Dieselkraftstoff bevorzugt ist.

- Bei den Dieselkraftstoffen handelt es sich beispielsweise um Erd-
10 ölraffinate, die üblicherweise einen Siedebereich von 100 bis 400°C haben. Dies sind meist Destillate mit einem 95%-Punkt bis zu 360°C oder auch darüber hinaus. Dies können aber auch sogenannte "Ultra Low Sulphur Diesel" oder "City Diesel" sein, gekennzeichnet durch einen 95%-Punkt von beispielsweise maximal 345°C und ei-
15 nen Schwefelgehalt von maximal 0,005 Gew.-% oder durch einen 95%-Punkt von beispielsweise 285°C und einen Schwefelgehalt von maximal 0,001 Gew.-%. Neben den durch Raffination erhältlichen Dieselkraftstoffen sind solche, die durch Kohlevergasung oder Gasverflüssigung ("gas to liquid (GTL) Kraftstoffe) erhältlich
20 sind, geeignet. Geeignet sind auch Mischungen der vorstehend genannten Dieselkraftstoffe mit regenerativen Kraftstoffen, wie Biodiesel oder Bioethanol.

- Besonders bevorzugt wird das erfindungsgemäße Additivgemisch zur
25 Additivierung von Dieselkraftstoffen mit niedrigem Schwefelgehalt, d. h. mit einem Schwefelgehalt von weniger als 0,05 Gew.-%, vorzugsweise von weniger als 0,02 Gew.-%, insbesondere von weniger 0,005 Gew.-% und speziell von weniger als 0,001 Gew.-% Schwefel verwendet.

- 30 Besonders bevorzugt wird das erfindungsgemäße Additivgemisch zur Verringerung der verbrennungsbedingten Koksablagerungen im Bereich des Einspritzsystems von Dieselmotoren mit und ohne Kraftstoffdirekteinspritzung, vorzugsweise von Dieselmotoren mit
35 Kraftstoffdirekteinspritzung, verwendet.

Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Additivgemisch auch zur Verringerung der korrodierenden Wirkung eines Kraftstoffs verwendet.

- 40 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Kraftstoffzusammensetzung, enthaltend eine Hauptmenge eines Kohlenwasserstoff-Kraftstoffs und eine wirksame Menge des erfindungsgemäßen Additivgemischs sowie gegebenenfalls mindestens einen weiteren Zusatzstoff. Bezüglich der bevorzugten Kraftstoffe
45 wird auf die obigen Ausführungen verwiesen.

Das erfindungsgemäße Additivgemisch liegt im Kraftstoff vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 1000 Gew.-ppm, besonders bevorzugt von 10 bis 500 Gew.-ppm und insbesondere von 50 bis 250 Gew.-ppm, bezogen auf die Gesamtmenge des additivierten Kraftstoffs, vor.

5

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Schmierstoffzusammensetzung, enthaltend eine wirksame Menge eines erfindungsgemäßen Additivgemischs, einen Schmierstoff sowie gegebenenfalls mindestens einen weiteren Zusatzstoff.

10

Außerdem ist Gegenstand der Erfindung ein Additivkonzentrat, enthaltend das erfindungsgemäße Additivgemisch, wenigstens ein Lösungs- oder Verdünnungsmittel sowie gegebenenfalls mindestens einen weiteren Zusatzstoff.

15

Geeignete Verdünnungsmittel sind beispielsweise bei der Erdölverarbeitung anfallende Fraktionen, wie Kerosin, Naphtha oder Brightstock. Geeignet sind darüberhinaus aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe und Alkoxyalkanole. Bei Mitteldestillaten, insbesondere bei Dieselkraftstoffen bevorzugt verwendete

20

Verdünnungsmittel sind Naphtha, Kerosin, Dieselkraftstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Solvent Naphtha schwer, Solvesso® oder Shellsol® sowie Gemische dieser Lösungs- und Verdünnungsmittel.

25

Das erfindungsgemäße Additivgemisch liegt in den Konzentraten vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1 bis 70 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Konzentrats, vor.

30

Geeignete Zusatzstoffe, die im erfindungsgemäßen Kraftstoff bzw. Konzentrat neben den erfindungsgemäßen Additivgemischen enthalten sein können, insbesondere für Dieselkraftstoffe, umfassen Detergentien, Korrosionsinhibitoren, Dehazer, Demulgatoren, Schaumverhinderer ("Antifoam"), Antioxidantien, Metalldesaktivatoren, multifunktionelle Stabilisatoren, Cetanzahlverbesserer, Verbrennungsverbesserer, Farbstoffe, Marker, Lösungsvermittler, Antistatika, andere übliche Schmierfähigkeitsverbesserer, die Kälteeigenschaften verbessernde Additive, wie Fließverbesserer ("MDFI"), Paraffindispersgatoren ("WASA") und die Kombination der beiden zuletzt genannten Additive ("WAFI").

45

Zu den üblichen Schmierfähigkeitsverbesserern gehören beispielsweise Carbonsäuren, speziell Fettsäuren, deren Ester, speziell mit Polyolen, Gemische dieser Säuren und Ester, aschefrei verbrennende N-Acylverbindungen, wie Polyalkenylbernsteinsäureamide, Gemische der vorgenannten Säuren und/oder Ester mit diesen

N-Acylverbindungen, wie sie beispielsweise in der WO 96/23855 beschrieben sind, Bis(hydroxyalkyl)fettamine oder Hydroxyacetamide.

Zu den geeigneten Fließverbesserern gehören beispielsweise öllösliche, polare Stickstoffverbindungen, wie Ammoniumsalze und/oder Amide von Mono- oder Polycarbonsäuren oder Sulfonsäuren und deren Gemische mit Copolymeren von Ethylen und ungesättigten Carbonsäureestern und gegebenenfalls Kammpolymeren, wie sie in der WO 95/33805 beschrieben sind.

10

Die synergistisch wirksame Kombination der Komponenten A und B im erfindungsgemäßen Additivgemisch führt zu einer deutlichen Verbesserung der Schmierfähigkeit von mit ihm additvierten Kraftstoffen und zu einer deutlichen Reduzierung der Korrosionswirkung von Kraftstoffen und der Düsenverkokung im Vergleich zu Additiven des Standes der Technik.

Die nachfolgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung, ohne sie jedoch einzuschränken.

20

Beispiele

Die nachfolgend beschriebenen Versuche wurden mit folgenden Kraftstoffen durchgeführt:

25

- Dieselkraftstoff gemäß DIN EN 590 mit einem Schwefelgehalt von 48 ppm: *Diesel I*
- Dieselkraftstoff gemäß DIN EN 590 mit einem Schwefelgehalt von 15 ppm (ULSD): *Diesel II*
- 30 - Dieselkraftstoff gemäß DIN EN 590 mit einem Schwefelgehalt von 4 ppm (MK1): *Diesel III*
- Blend aus 5% Biodiesel in 95% *Diesel I*: *Blend I*
- Blend aus 8% Ethanol in 91% *Diesel I* (1% Stabilisatorpaket): *Blend II*
- 35 - Gas to Liquid-Kraftstoff: *GTL*
- Blend aus 20% *GTL* in 80% *Diesel I*: *Blend III*

1. Synthese der Komponenten des Additivgemischs

40 1.1 Synthese eines Polyisobutensuccinimids (*Detergens I*)

In einem 1 l Dreihalskolben wurden 630 g Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid (Molekulargewicht des Polyisobutens: 1000) (Verseifungszahl 95) mit 0,2 bis 2 Mol 2-Ethylhexanol gemischt und innerhalb von 20 Minuten auf 80 °C bis 160 °C erwärmt. Es wurden 45 105 g (0,55 Mol) Tetraethylenpentamin zugesetzt. Man ließ bei 150

°C bis 180 °C 90 bis 180 Minuten rühren. Der Alkohol wurde anschließend im Vakuum entfernt.

1.2 Synthese eines Schmierfähigkeitsverbesserers (*Lubrlicity I*)

5

58,4 g (0,2 mol) N,N,N',N'-Tetrakis-(2'-hydroxypropyl)-1,2-ethylendiamin (erhalten aus 1,2-Ethylendiamin und 4 mol Propylenoxid in Gegenwart von 3 Gew.-% Wasser bezogen auf die Menge des eingesetzten Amins) wurden auf 60-80 °C erwärmt und innerhalb von zwei
10 Stunden unter Rühren mit 110,4 g (0,4 mol) Ölsäure versetzt. Dabei fiel der pH-Wert nicht unter 7. Anschließend wurde noch zwei Stunden gerührt. Das erhaltene Produkt besaß einen N-Titer von 2,39 mmol/g.

15

2. Motorenversuche

Neben den erfindungsgemäßen Kombinationen aus *Detergens I* und *Lubrlicity I* wurden marktübliche Detergentien auf Basis von Polyisobutensuccinimid mit der Bezeichnung *Detergens II* und marktübliche Schmierfähigkeitsverbesserer auf Säure-Basis mit der Bezeichnung *Lubrlicity II* bzw. auf Ester-Basis mit der Bezeichnung *Lubrlicity III* eingesetzt und deren Performance mit den erfindungsgemäßen Kombinationen aus *Detergens I* und *Lubrlicity I* verglichen.

25

2.1 Düsenverkokung im Peugeot XUD 9 gemäß CEC-F23-A01

Die Durchflußreduzierung bei 0.1 mm Nadelhub ("flow restriction") der o.g. unadditivierten Basis-Kraftstoffe und Kraftstoff-Blends wurde in einem Peugeot XUD 9-Prüfmotor im Rahmen des derzeitigen
30 10 h-Testprozederes gemäß CEC-F23-A01 ermittelt und mit der bei Einsatz der additivierten Kraftstoffe und Kraftstoff-Blends beobachteten Düsenverkokung verglichen.

Die additivierten Kraftstoffe bzw. Blends wurden durch Zugabe der
35 o.g. Kombinationen aus jeweils 80 mg/kg *Detergens I-II* und 120 mg/kg der Schmierfähigkeitsverbesserer *Lubrlicity I-III* erhalten.

Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

40

Kraftstoff	Detergens	Schmierfähigkeitsverbesserer	Durchflußreduzierung bei 0.1 mm Nadelhub [%]	Veränderungen **
<i>Diesel I</i>	0	0	91,6	
<i>Diesel II</i>	0	0	91,3	
<i>Diesel III</i>	0	0	90,5	
<i>Blend I</i>	0	0	91,6	

45

	Kraftstoff	Detergens	Schmierfähig- keitsver- besserer	Durchflußre- duzierung bei 0.1 mm Nadel- hub [%]	Verände- rungen **
5	<i>Blend II</i>	0	0	90,0	
	<i>GTL</i>	0	0	89,9	
	<i>Blend III</i>	0	0	90,3	
	<i>Diesel I</i>	<i>Detergens I</i>	0	64,7	
	<i>Diesel II</i>	<i>Detergens I</i>	0	68,2	
10	<i>Diesel III</i>	<i>Detergens I</i>	0	69,4	
	<i>Blend I</i>	<i>Detergens I</i>	0	74,5	
	<i>Blend II</i>	<i>Detergens I</i>	0	72,3	
	<i>GTL</i>	<i>Detergens I</i>	0	71,4	
	<i>Blend III</i>	<i>Detergens I</i>	0	68,9	
15	<i>Diesel I</i>	<i>Detergens I</i>	<i>Lubricity I</i>	57,6	$\Delta = 7,1$
	<i>Diesel II</i>	<i>Detergens I</i>	<i>Lubricity I</i>	62,7	$\Delta = 5,5$
	<i>Diesel III</i>	<i>Detergens I</i>	<i>Lubricity I</i>	60,6	$\Delta = 8,8$
	<i>Blend I</i>	<i>Detergens I</i>	<i>Lubricity I</i>	68,0	$\Delta = 6,5$
	<i>Blend II</i>	<i>Detergens I</i>	<i>Lubricity I</i>	64,7	$\Delta = 7,6$
20	<i>GTL</i>	<i>Detergens I</i>	<i>Lubricity I</i>	65,1	$\Delta = 6,3$
	<i>Blend III</i>	<i>Detergens I</i>	<i>Lubricity I</i>	62,3	$\Delta = 6,6$
	<i>Diesel I</i>	<i>Detergens II</i>	0	70,8	
	<i>Diesel II</i>	<i>Detergens II</i>	0	73,9	
25	<i>Diesel I</i>	<i>Detergens II</i>	<i>Lubricity II</i>	71,2	$\Delta = -0,4$
	<i>Diesel II</i>	<i>Detergens II</i>	<i>Lubricity II</i>	75,0	$\Delta = -1,1$
	<i>Diesel I</i>	<i>Detergens II</i>	<i>Lubricity III</i>	70,8	$\Delta = 0,0$
	<i>Diesel II</i>	<i>Detergens II</i>	<i>Lubricity III</i>	73,7	$\Delta = 0,2$

30 ** Differenzen zu der gemessenen Durchflußreduzierung ohne
Schmierfähigkeitsverbesserer

35 Die erfindungsgemäßen Kombinationen aus *Detergens I* und *Lubricity I* zeigten im Vergleich zu den allein mit *Detergens I* erhaltenen Testergebnissen eine um 6-9% verbesserte Performance. Mit anderen Kombinationen wurden keine signifikanten Änderungen beobachtet.

2.2 Korrosionstests gemäß ASTM D 665 A/B

40 Das Korrosionsverhalten der o.g. unadditivierten Basis-Kraft-
stoffe und Kraftstoff-Blends wurde in Stahlringtests gemäß ASTM
D 665 A in destilliertem Wasser sowie ASTM D 665 B in syntheti-
ischem Salzwasser geprüft und mit dem bei Einsatz der additivier-
ten Kraftstoffe und Kraftstoff-Blends beobachteten Korrosionsver-
halten verglichen .

45

Die additivierten Kraftstoffe bzw. Blends wurden durch Zugabe der o.g. Kombinationen aus jeweils 80 mg/kg *Detergens I-II* und 120 mg/kg der Schmierfähigkeitsverbesserer *Lubricity I-III* erhalten. Die Bewertung der Testresultate erfolgte gemäß NACE TM-01-72, 5 entsprechend

- A ≅ 100% rostfrei
 B++ ≅ 0.1% oder weniger der Gesamtfläche verrostet
 B+ ≅ 0.1 - 5% der Gesamtfläche verrostet
 10 B ≅ 5 - 25% der Gesamtfläche verrostet
 C ≅ 25 - 50% der Gesamtfläche verrostet
 D ≅ 50 - 75% der Gesamtfläche verrostet
 E ≅ 75 - 100% der Gesamtfläche verrostet

15 Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

	Kraftstoff	Detergens	Schmierfähigkeitsverbesserer	Test gemäß ASTM D	Korrosionsverhalten gemäß NACE TM-01-72**
20	<i>Diesel I</i>	0	0	665 A	C
	<i>Diesel II</i>	0	0	665 A	B
	<i>Diesel III</i>	0	0	665 A	B+
25	<i>Blend I</i>	0	0	665 A	C
	<i>Blend II</i>	0	0	665 A	D
	<i>GTL</i>	0	0	665 A	C
	<i>Blend III</i>	0	0	665 A	C
30	<i>Diesel I</i>	<i>Detergens I</i>	0	665 A	B+
	<i>Diesel II</i>	<i>Detergens I</i>	0	665 A	B++
	<i>Diesel III</i>	<i>Detergens I</i>	0	665 A	A
	<i>Blend I</i>	<i>Detergens I</i>	0	665 A	B+
	<i>Blend II</i>	<i>Detergens I</i>	0	665 A	B
35	<i>GTL</i>	<i>Detergens I</i>	0	665 A	B+
	<i>Blend III</i>	<i>Detergens I</i>	0	665 A	B+
	<i>Diesel I</i>	<i>Detergens I</i>	<i>Lubricity I</i>	665 A	A
	<i>Diesel II</i>	<i>Detergens I</i>	<i>Lubricity I</i>	665 A	A
	<i>Diesel III</i>	<i>Detergens I</i>	<i>Lubricity I</i>	665 A	A
40	<i>Blend I</i>	<i>Detergens I</i>	<i>Lubricity I</i>	665 A	A
	<i>Blend II</i>	<i>Detergens I</i>	<i>Lubricity I</i>	665 A	A
	<i>GTL</i>	<i>Detergens I</i>	<i>Lubricity I</i>	665 A	A
	<i>Blend III</i>	<i>Detergens I</i>	<i>Lubricity I</i>	665 A	A
45	<i>Diesel I</i>	<i>Detergens II</i>	0	665 A	C
	<i>Diesel II</i>	<i>Detergens II</i>	0	665 A	B+
	<i>Diesel I</i>	<i>Detergens II</i>	<i>Lubricity II</i>	665 A	B
	<i>Diesel II</i>	<i>Detergens II</i>	<i>Lubricity II</i>	665 A	B+

	Kraftstoff	Detergens	Schmierfähig- keitsver- besserer	Test gemäß ASTM D	Korro- sionsver- halten gemäß NACE TM-01-72**
5	<i>Diesel I</i>	<i>Detergens II</i>	<i>Lubricity III</i>	665 A	B++
	<i>Diesel II</i>	<i>Detergens II</i>	<i>Lubricity III</i>	665 A	B+
	<i>Diesel I</i>	0	0	665 B	E
	<i>Diesel II</i>	0	0	665 B	E
10	<i>Diesel I</i>	<i>Detergens I</i>	0	665 B	C
	<i>Diesel II</i>	<i>Detergens I</i>	0	665 B	B
	<i>Diesel I</i>	<i>Detergens I</i>	<i>Lubricity I</i>	665 B	B++
	<i>Diesel II</i>	<i>Detergens I</i>	<i>Lubricity I</i>	665 B	A

- 15 Die erfindungsgemäßen Kombinationen aus *Detergens I* und *Lubricity I* zeigten im Vergleich zu den allein mit *Detergens I* erhaltenen Testergebnissen eine nochmals deutlich verbesserte Performance. Geringere Verbesserungen wurden mit den geprüften anderen Kom-
 20 binationen beobachtet.

2.3 Bestimmung der Schmierfähigkeit gemäß HFRR

- Die Schmierfähigkeit der unadditivierten Basis-Kraftstoffe und
 25 Kraftstoff-Blends wurde in HFRR-Tests gemäß ASTM D 6079-99 ge-
 prüft und verglichen mit der bei Einsatz der additivierten Kraft-
 stoffe und Kraftstoff-Blends beobachteten Schmierfähigkeit.
 Die additivierten Kraftstoffe bzw. Blends wurden durch Zugabe der
 o.g. Kombinationen aus jeweils 80 mg/kg *Detergens I* und 120 mg/kg
 30 Schmierfähigkeitsverbesserer *Lubricity I* erhalten. In der nach-
 folgenden Tabelle gezeigt ist der jeweils ermittelte WS1.4 [μm],
 der die Größe der Verschleißnarbe repräsentiert.

Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

35

	Kraftstoff	Detergens	Schmierfähig- keitsverbesserer	WS1.4 [μm]	Relative Verbesse- rung [μm] **
40	<i>Diesel I</i>	0	0	633	
	<i>Diesel II</i>	0	0	590	
	<i>Diesel III</i>	0	0	611	
	<i>Blend I</i>	0	0	251	
	<i>Blend II</i>	0	0	669	
45	<i>GTL</i>	0	0	650	
	<i>Blend III</i>	0	0	663	
	<i>Diesel I</i>	0	<i>Lubricity I</i>	389	

	Kraftstoff	Detergens	Schmierfähig- keitsverbesserer	WS1.4 [μm]	Relative Verbesse- rung [μm] **
5	<i>Diesel II</i>	0	<i>Lubricity I</i>	440	
	<i>Diesel III</i>	0	<i>Lubricity I</i>	470	
	<i>Blend I</i>	0	<i>Lubricity I</i>	268	
	<i>Blend II</i>	0	<i>Lubricity I</i>	520	
	<i>GTL</i>	0	<i>Lubricity I</i>	420	
10	<i>Blend III</i>	0	<i>Lubricity I</i>	403	
	<i>Diesel I</i>	<i>Detergens I</i>	<i>Lubricity I</i>	368	$\Delta = 21$
15	<i>Diesel II</i>	<i>Detergens I</i>	<i>Lubricity I</i>	427	$\Delta = 13$
	<i>Diesel III</i>	<i>Detergens I</i>	<i>Lubricity I</i>	445	$\Delta = 25$
	<i>Blend I</i>	<i>Detergens I</i>	<i>Lubricity I</i>	252	$\Delta = 16$
	<i>Blend II</i>	<i>Detergens I</i>	<i>Lubricity I</i>	499	$\Delta = 21$
	<i>GTL</i>	<i>Detergens I</i>	<i>Lubricity I</i>	415	$\Delta = 5$
	<i>Blend III</i>	<i>Detergens I</i>	<i>Lubricity I</i>	387	$\Delta = 16$

** Differenzen zu dem gemessenen WS1.4-Werten in [μm] ohne Deter-
gens

Die erfindungsgemäßen Kombinationen aus *Detergens I* und *Lubricity I* zeigten im Vergleich zu den allein mit *Lubricity I* erhaltenen Testergebnissen eine um 5-25 μm verbesserte Performance.

30

35

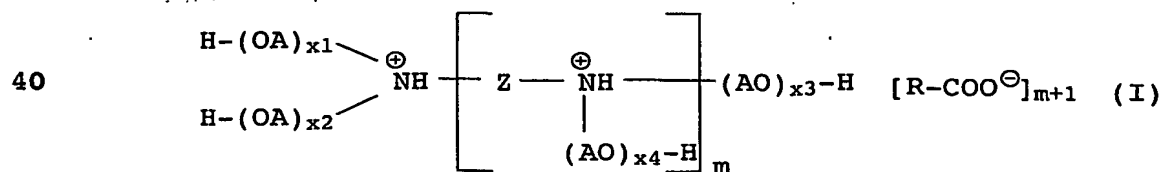
40

45

Patentansprüche

- 5 1. Additivgemisch, enthaltend
- 10 i) als Komponente A wenigstens ein Additiv mit Detergenswirkung, welches mindestens einen hydrophoben Kohlenwasserstoffrest mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht (M_n) von 85 bis 20000 und mindestens eine polare Kopfgruppe aufweist,
- 15 ii) als Komponente B wenigstens eine teilweise oder vollständig neutralisierte Fettsäure.
2. Additivgemisch nach Anspruch 1, wobei die polare Kopfgruppe von Komponente A ausgewählt ist unter
- 20 (a) Mono- oder Polyaminogruppen mit bis zu 6 Stickstoffatomen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat,
- 25 (b) Nitrogruppen, gegebenenfalls in Kombination mit Hydroxylgruppen,
- 30 (c) Hydroxylgruppen in Kombination mit Mono- oder Polyaminogruppen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat,
- 35 (d) Polyoxy-C₂-C₄-alkylengruppierungen, die durch Hydroxylgruppen, Mono- oder Polyaminogruppen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat, oder durch Carbamatgruppen terminiert sind,
- 40 (e) Carbonsäureestergruppen,
- 45 (f) durch Mannich-Umsetzung von substituierten Phenolen mit Aldehyden und Mono- oder Polyaminen erzeugte Gruppierungen und
- (g) aus Carbonsäureanhydriden abgeleitete Gruppierungen mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Amido- und/oder Imido-

3. Additivgemisch nach Anspruch 2, wobei Komponente A eine aschefrei verbrennende acylierte Stickstoffverbindung ist.
4. Additivgemisch nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei
5 der Kohlenwasserstoffrest ein Homo- oder Copolymerrest ist, dessen Wiederholungseinheiten von Monomeren abgeleitet sind, die ausgewählt sind unter Propen, n-Buten und Isobuten und Gemischen davon.
- 10 5. Additivgemisch nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei Komponente A durch die Umsetzung einer Carbonsäure oder eines Carbonsäurederivats mit einem Amin, das wenigstens eine NH-Gruppe besitzt, erhältlich ist.
- 15 6. Additivgemisch nach Anspruch 5, wobei es sich bei der Carbonsäure bzw. bei dem Carbonsäurederivat um eine Dicarbonsäure bzw. um ein Dicarbonsäurederivat handelt.
- 20 7. Additivgemisch nach Anspruch 6, wobei es sich bei der Carbonsäure bzw. bei dem Carbonsäurederivat um eine Polyalkenylbernsteinsäure bzw. um ein Polyalkenylbernsteinsäurederivat handelt.
- 25 8. Additivgemisch nach einem Anspruch 7, wobei Komponente A wenigstens ein Polyalkenylsuccinimid umfasst.
9. Additivgemisch nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Kohlenwasserstoffrest von reaktivem Polyisobuten abgeleitet ist.
- 30 10. Additivgemisch nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei in Komponente B die Fettsäure mit wenigstens einem Amin neutralisiert ist.
- 35 11. Additivgemisch nach Anspruch 10, wobei Komponente B wenigstens ein Fettsäuresalz der Formel I



45 worin

- R für C₇-C₂₃-Alkyl oder ein- oder mehrfach ungesättigtes C₇-C₂₃-Alkenyl, die gegebenenfalls durch eine oder mehrere Hydroxygruppen substituiert sind, steht;
- 5 A für C₂-C₈-Alkylen steht;
- Z für C₁-C₈-Alkylen, C₃-C₈-Cycloalkylen oder C₆-C₁₂-Arylen oder C₇-C₂₀-Arylalkylen steht;
- 10 m für eine Zahl von 0 bis 5 steht; und
- x¹, x², x³ und x⁴ jeweils unabhängig für eine Zahl von 0 bis 24 stehen, wobei wenigstens ein x nicht für 0 steht,
- 15 und gegebenenfalls wenigstens eine weitere Fettsäure RCOOH, worin R wie vorstehend definiert ist,
- umfasst.
- 20 12. Additivgemisch nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei Komponente A und Komponente B in einem Molverhältnis von 1:10 bis 10:1 vorliegen.
- 25 13. Verwendung des Additivgemisches, das wie in einem der vorhergehenden Ansprüche definiert ist, zur Additivierung von Kraftstoff- und Schmierstoffzusammensetzungen.
- 30 14. Verwendung nach Anspruch 13, zur Verringerung der verbrennungsbedingten Koksablagerungen im Bereich des Einspritzsystems von Dieselmotoren mit und ohne Kraftstoffdirekteinspritzung.
- 35 15. Verwendung nach Anspruch 13, zur Verringerung der korrodierenden Wirkung eines Kraftstoffs.
- 40 16. Kraftstoffzusammensetzung, enthaltend eine Hauptmenge eines Kohlenwasserstoff-Kraftstoffs und eine wirksame Menge eines Additivgemischs gemäß der Definition in einem der Ansprüche 1 bis 12 und gegebenenfalls mindestens einen weiteren Zusatzstoff.
- 45 17. Kraftstoffzusammensetzung nach Anspruch 16 oder Verwendung nach einem der Ansprüche 13 bis 15, wobei es sich bei dem Kraftstoff um Dieselkraftstoff, Heizöl oder Kerosin handelt.

18. Kraftstoffzusammensetzung oder Verwendung nach Anspruch 17,
wobei der Dieselkraftstoff durch Raffination, Kohlevergasung
oder Gasverflüssigung erhältlich ist, oder ein Gemisch sol-
cher Kraftstoffe ist und gegebenenfalls mit regenerativen
5 Kraftstoffen vermischt ist.
19. Schmierstoffzusammensetzung, enthaltend eine wirksame Menge
eines Additivgemischs gemäß der Definition in einem der An-
sprüche 1 bis 12 und ein Schmiermittel sowie gegebenenfalls
10 mindestens einen weiteren Zusatzstoff.
20. Additivkonzentrat, enthaltend ein Additivgemisch gemäß der
Definition in einem der Ansprüche 1 bis 12 und wenigstens ein
Verdünnungsmittel sowie gegebenenfalls mindestens einen wei-
15 teren Zusatzstoff.

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/09553

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C10L1/22 C10L10/00 C10L10/04 C10M141/06
/(C10M141/06,133:16,133:56,133:08),C10N20:04,30:04,40:25,

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C10L C10M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01 38463 A (OPPENLAENDER KNUT ;BASF AG (DE); BERGEMANN MARCO (DE); BRAND SIEGB), 31 May 2001 (2001-05-31) cited in the application page 3, line 17 - line 22 page 3, line 38 -page 4, line 5 page 7, line 16 -page 9, line 3; claims 1,7,9; examples 3,4 ---	1-20
X	US 5 264 005 A (BLYTHE GLEN H) 23 November 1993 (1993-11-23) column 12, line 40 -column 13, line 6 column 28, line 60 - line 66 column 30, line 2 - line 4 column 30, line 24 - line 41; claims 1,8,30,33,34,54,55 --- -/-	1-19

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 November 2003

Date of mailing of the international search report

04/12/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bertrand, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/09553

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>US 4 724 091 A (DAVIS KIRK E) 9 February 1988 (1988-02-09) column 21, line 47 - line 65 column 23, line 47 -column 24, line 2 column 39, line 48 - line 52 column 42, line 5 - line 12; claims 1-3,9; examples 6,7; table C</p>	<p>1-3, 12-20</p>
X	<p>US 4 129 508 A (FRIIHAUF EDWARD J) 12 December 1978 (1978-12-12) column 3, line 62 -column 4, line 41 column 5, line 59 - line 65 column 6, line 6 - line 24 column 10, line 16 - line 27; claim 1; example D</p>	<p>1-10, 12-20</p>
P,X	<p>WO 03 068895 A (SHELL INT RESEARCH) 21 August 2003 (2003-08-21) page 4, line 17 - line 24 page 7, line 23 - line 30 page 8, line 32 -page 9, line 3; claim 1; table 2</p>	<p>1-16,20</p>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 03/09553

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☒ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

**see supplemental sheet FURTHER INFORMATION
PCT/ISA/210**
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

FURTHER INFORMATION

PCT/ISA/ 210

Continuation of Box I.2

The current claims 1-7, 9, 10 and 12-20 relate to an inordinately large number of possible products (components A and B have not been defined clearly and concisely), of which only a small proportion are supported by the description (PCT Article 6) and can be regarded as having been disclosed in the application (PCT Article 5).

In the present case the claims lack the proper support and the application lacks the requisite disclosure to such an extent that it does not appear possible to carry out a meaningful search covering the entire range of protection sought. The search was therefore directed to the parts of the claims that appear to be supported and disclosed in the above sense, namely the products indicated in the examples.

Although the application lacks unity of invention (PCT Rule 13), an incomplete search was carried out since the examples of the description describe only a combination of component A and component B.

The applicant is advised that claims or parts of claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established cannot normally be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subjects that have not been searched. This also applies to cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/09553

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0138463	A	31-05-2001	DE 19955651 A1	23-05-2001
			AU 1520501 A	04-06-2001
			BR 0015682 A	06-08-2002
			CA 2388065 A1	31-05-2001
			CZ 20021730 A3	16-10-2002
			EE 200200256 A	16-06-2003
			WO 0138463 A1	31-05-2001
			EP 1230330 A1	14-08-2002
			HU 0204038 A2	28-04-2003
			JP 2003514979 T	22-04-2003
			NO 20022319 A	15-05-2002
			SK 7002002 A3	08-10-2002
			TR 200201313 T2	21-08-2002
US 5264005	A	23-11-1993	AT 169664 T	15-08-1998
			AU 656018 B2	19-01-1995
			AU 2374192 A	02-03-1993
			CA 2088987 A1	10-02-1993
			CN 1073200 A ,B	16-06-1993
			DE 69226619 D1	17-09-1998
			DE 69226619 T2	29-04-1999
			EP 0552334 A1	28-07-1993
			ES 2123003 T3	01-01-1999
			IL 102664 A	26-05-1995
			MX 9204599 A1	01-05-1993
			SG 47678 A1	17-04-1998
			WO 9303120 A1	18-02-1993
			ZA 9205942 A	28-04-1993
US 4724091	A	09-02-1988	AU 573741 B2	23-06-1988
			AU 2811884 A	25-10-1984
			BR 8406507 A	12-03-1985
			CA 1226273 A1	01-09-1987
			DE 3465749 D1	08-10-1987
			DK 572684 A ,B,	30-11-1984
			EP 0148844 A1	24-07-1985
			ES 8606472 A1	01-10-1986
			ES 8606475 A1	01-10-1986
			FI 844736 A ,B,	30-11-1984
			IN 161606 A1	02-01-1988
			IN 163700 A1	29-10-1988
			IT 1179357 B	16-09-1987
			JP 6093280 A	05-04-1994
			JP 7070583 A	14-03-1995
			JP 8030197 B	27-03-1996
			JP 6062982 B	17-08-1994
			JP 60500960 T	27-06-1985
			NO 844783 A ,B,	30-11-1984
			WO 8403901 A1	11-10-1984
			ZA 8401334 A	26-09-1984
US 4129508	A	12-12-1978	CA 1104120 A1	30-06-1981
			FR 2405987 A1	11-05-1979
			GB 1588067 A	15-04-1981
			JP 54064503 A	24-05-1979
WO 03068895	A	21-08-2003	WO 03068895 A1	21-08-2003
			US 2003159340 A1	28-08-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC1/EP 03/09553

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C10L1/22 C10L10/00 C10L10/04 C10M141/06
 //(C10M141/06,133:16,133:56,133:08),C10N20:04,30:04,40:25,

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C10L C10M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 01 38463 A (OPPENLAENDER KNUT ; BASF AG (DE); BERGEMANN MARCO (DE); BRAND SIEGB) 31. Mai 2001 (2001-05-31) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 17 - Zeile 22 Seite 3, Zeile 38 - Seite 4, Zeile 5 Seite 7, Zeile 16 - Seite 9, Zeile 3; Ansprüche 1,7,9; Beispiele 3,4	1-20
X	US 5 264 005 A (BLYTHE GLEN H) 23. November 1993 (1993-11-23) Spalte 12, Zeile 40 - Spalte 13, Zeile 6 Spalte 28, Zeile 60 - Zeile 66 Spalte 30, Zeile 2 - Zeile 4 Spalte 30, Zeile 24 - Zeile 41; Ansprüche 1,8,30,33,34,54,55	1-19

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. November 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

04/12/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bertrand, S

INTERNATIONALER FÖRSCHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/09553

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 724 091 A (DAVIS KIRK E) 9. Februar 1988 (1988-02-09) Spalte 21, Zeile 47 - Zeile 65 Spalte 23, Zeile 47 - Spalte 24, Zeile 2 Spalte 39, Zeile 48 - Zeile 52 Spalte 42, Zeile 5 - Zeile 12; Ansprüche 1-3,9; Beispiele 6,7; Tabelle C -----	1-3, 12-20
X	US 4 129 508 A (FRIIHAUF EDWARD J) 12. Dezember 1978 (1978-12-12) Spalte 3, Zeile 62 - Spalte 4, Zeile 41 Spalte 5, Zeile 59 - Zeile 65 Spalte 6, Zeile 6 - Zeile 24 Spalte 10, Zeile 16 - Zeile 27; Anspruch 1; Beispiel D -----	1-10, 12-20
P,X	WO 03 068895 A (SHELL INT RESEARCH) 21. August 2003 (2003-08-21) Seite 4, Zeile 17 - Zeile 24 Seite 7, Zeile 23 - Zeile 30 Seite 8, Zeile 32 - Seite 9, Zeile 3; Anspruch 1; Tabelle 2 -----	1-16,20

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/09553

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. ☒ Ansprüche Nr. —
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen,
daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
siehe Zusatzblatt WEITERE ANGABEN PCT/ISA/210
3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld I.2

Die geltenden Patentansprüche 1-7, 9, 10, 12-20 beziehen sich auf eine unverhältnismäßig große Zahl möglicher Produkte (Komponenten A und B wurden nicht deutlich und knapp definiert), von denen sich nur ein kleiner Anteil im Sinne von Art. 6 PCT auf die Beschreibung stützt und als im Sinne von Art. 5 PCT in der Patentanmeldung offenbart gelten kann.

Im vorliegenden Fall fehlt den Patentansprüchen die entsprechende Stütze und fehlt der Patentanmeldung die nötige Offenbarung in einem solchen Maße, daß eine sinnvolle Recherche über den gesamten erstrebten Schutzbereich unmöglich erscheint. Daher wurde die Recherche auf die Teile der Patentansprüche gerichtet, welche im o.a. Sinne als gestützt und offenbart erscheinen, nämlich auf die in den Ausführungsbeispielen angegebenen Produkte.

Obwohl die Anmeldung nicht einheitlich im Sinne von Rule 13 PCT ist, wurde eher eine unvollständige Recherche durchgeführt, weil die Ausführungsbeispiele der Beschreibung nur eine Kombination von einer Komponente A und einer Komponente B beschreiben.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, daß Patentansprüche, oder Teile von Patentansprüchen, auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, daß die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, daß der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäß Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt.

INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/09553

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 0138463	A	31-05-2001	DE	19955651 A1		23-05-2001
			AU	1520501 A		04-06-2001
			BR	0015682 A		06-08-2002
			CA	2388065 A1		31-05-2001
			CZ	20021730 A3		16-10-2002
			EE	200200256 A		16-06-2003
			WO	0138463 A1		31-05-2001
			EP	1230330 A1		14-08-2002
			HU	0204038 A2		28-04-2003
			JP	2003514979 T		22-04-2003
			NO	20022319 A		15-05-2002
			SK	7002002 A3		08-10-2002
			TR	200201313 T2		21-08-2002
US 5264005	A	23-11-1993	AT	169664 T		15-08-1998
			AU	656018 B2		19-01-1995
			AU	2374192 A		02-03-1993
			CA	2088987 A1		10-02-1993
			CN	1073200 A ,B		16-06-1993
			DE	69226619 D1		17-09-1998
			DE	69226619 T2		29-04-1999
			EP	0552334 A1		28-07-1993
			ES	2123003 T3		01-01-1999
			IL	102664 A		26-05-1995
			MX	9204599 A1		01-05-1993
			SG	47678 A1		17-04-1998
			WO	9303120 A1		18-02-1993
			ZA	9205942 A		28-04-1993
US 4724091	A	09-02-1988	AU	573741 B2		23-06-1988
			AU	2811884 A		25-10-1984
			BR	8406507 A		12-03-1985
			CA	1226273 A1		01-09-1987
			DE	3465749 D1		08-10-1987
			DK	572684 A ,B,		30-11-1984
			EP	0148844 A1		24-07-1985
			ES	8606472 A1		01-10-1986
			ES	8606475 A1		01-10-1986
			FI	844736 A ,B,		30-11-1984
			IN	161606 A1		02-01-1988
			IN	163700 A1		29-10-1988
			IT	1179357 B		16-09-1987
			JP	6093280 A		05-04-1994
			JP	7070583 A		14-03-1995
			JP	8030197 B		27-03-1996
			JP	6062982 B		17-08-1994
			JP	60500960 T		27-06-1985
			NO	844783 A ,B,		30-11-1984
			WO	8403901 A1		11-10-1984
			ZA	8401334 A		26-09-1984
US 4129508	A	12-12-1978	CA	1104120 A1		30-06-1981
			FR	2405987 A1		11-05-1979
			GB	1588067 A		15-04-1981
			JP	54064503 A		24-05-1979
WO 03068895	A	21-08-2003	WO	03068895 A1		21-08-2003
			US	2003159340 A1		28-08-2003